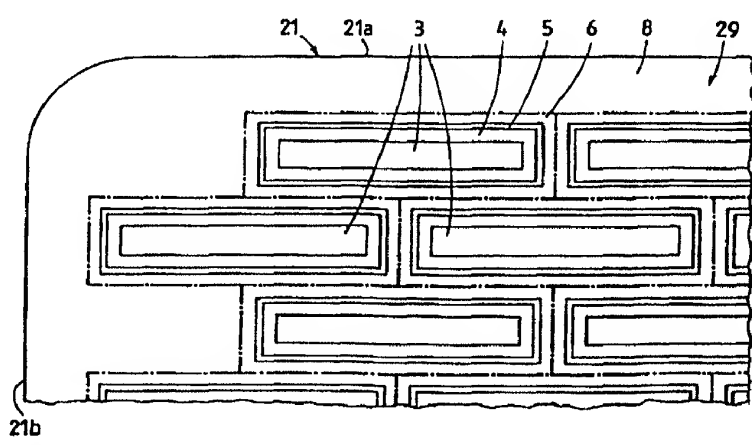




**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup> :</b> <b>H01L 39/14</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 98/28802</b>
			<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 2. Juli 1998 (02.07.98)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/CH97/00475		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, <u>US</u> , europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 19. Dezember 1997 (19.12.97)		<b>Veröffentlicht</b> Mit internationalem Recherchenbericht.	
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 3141/96 20. Dezember 1996 (20.12.96) CH			
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> UNIVERSITE DE GENEVE, représentée par son DEPARTEMENT DE PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE [CH/CH]; 24, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4 (CH).			
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> FLÜKIGER, René, L., J. [CH/CH]; 42, chemin de la Plamatte, CH-1228 Plan-Les-Ouates (CH). HUANG, Ybing [CN/FR]; 37, rue de Genève, F-74100 Annemasse (FR). GRASSO, Giovanni [IT/IT]; Via Barrili, 2A/7A, I-16143 Genova (IT).			
<b>(74) Anwalt:</b> PATENTANWALTSBÜRO EDER AG; Lindenhofstrasse 40, CH-4052 Basel (CH).			
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR MANUFACTURING AN ELECTRIC CONDUCTOR WITH SUPERCONDUCTING CORES, AND THUS MANUFACTURED CONDUCTOR			
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES ELEKTRISCHEN LEITERS MIT SUPRALEITENDEN KERNEN SOWIE EIN SOLCHER LEITER			
<b>(57) Abstract</b> <p>In order to manufacture an electric conductor (21), workpieces are produced having each a core (3) enclosed in cross-section by at least one electroconductive envelope (4, 6) and a sheath (5) at least partially made of at least one metal-oxygen compound, for example barium zirconate (<math>\text{BaZrO}_3</math>). The workpieces are bundled together, elongated by plastic deformation and subjected to at least one thermal treatment in an oxygen-containing atmosphere. During the thermal treatment(s), the material forming the cores (3) is transformed into a superconducting phase without the sheath material affecting the superconducting properties of the cores (3). The sheaths (5) are electrically insulating or at least have a substantially higher specific electric resistance than the envelopes (4), and counteract eddy current losses when the conductor (21) is used.</p>			
			

#### (57) Zusammenfassung

Zur Herstellung des elektrischen Leiters (21) werden Werkstücke gebildet, von denen jedes einen Kern (3) aufweist, der im Querschnitt von mindestens einem elektrisch leitenden Mantel (4, 6) und einer Hülle (5) umschlossen ist, die mindestens zum Teil aus mindestens einer Metall-Sauerstoffverbindung, beispielsweise Bariumzirkonat ( $\text{BaZrO}_3$ ), besteht. Die Werkstücke werden zu einem Bündel verbunden, gemeinsam durch plastisches Verformen verlängert und mindestens einer Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen. Bei der Wärmebehandlung bzw. den Wärmebehandlungen wird das die Kerne (3) bildende Material in eine supraleitende Phase umgewandelt, ohne dass die Supraleitungseigenschaften der Kerne (3) durch das Hüllmaterial verschlechtert werden. Die Hüllen (5) sind elektrisch isolierend oder haben mindestens einen wesentlich höheren spezifischen elektrischen Widerstand als die Mäntel (4) und wirken bei der Verwendung des Leiters (21) der Entstehung von Wirbelstrom-Kopplungsverlusten entgegen.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Leiters mit  
supraleitenden Kernen sowie ein solcher Leiter

---

5

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Leiters mit mindestens zwei supraleitenden Kernen.

10

Die Kerne werden häufig auch als Filamente bezeichnet. Ein Leiter mit mehreren Kernen bzw. Filamenten wird häufig als Vielkern- bzw. Multifilament-Leiter bezeichnet.

15

Stand der Technik

Die WO 96/28 853 A offenbart Verfahren zur Herstellung von elektrischen Leitern mit mehreren supraleitenden, aus keramischem Material bestehenden Kernen. Jeder Kern wird mit einem ihn im Querschnitt umschliessenden, inneren Mantel aus Silber oder einer Silberlegierung, mit einer den inneren Mantel umschliessenden Hülle aus mindestens einem der Metalle Kupfer, Aluminium, Nickel, Eisen, Magnesium, Titan, Zirkonium, Calcium, Zinn, Niob, Vanadium, Tantal, Hafnium und noch mit einem die Hülle umschliessenden, äusseren Mantel aus Silber oder einer Silberlegierung versehen. Dann wird ein Bündel mit derartigen Mänteln und Hüllen versehener Kerne in einem aus Silber oder einer Silberlegierung bestehenden Rohr angeordnet, zusammen mit diesem durch plastischer Verformen verlängert sowie zu einem Band umgeformt und mindestens einer Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen. Bei der letzteren findet ein Gas- insbesondere Sauerstoffaustausch zwischen den Kernen und der Umgebung statt. Dabei wird

20

25

30

35

das keramische Material der Kerne in eine supraleitende Phase, z.B. die Phase Bi(2223), umgewandelt. Ferner sollen die ursprünglich metallischen Hüllen bei der Wärmebehandlung oxidiert werden, um die Kerne beim fertigen Leiter gegeneinander elektrisch zu isolieren.

Versuche mit Hüllen aus Nickel haben jedoch gezeigt, dass die Hüllen bei der Wärmebehandlung beschädigt werden, so dass sich teilweise grosse Lücken in den Hüllen ergeben. Dies hat zur Folge, dass die verschiedenen Kerne nur unzulänglich gegeneinander elektrisch isoliert werden. Ferner haben die Nickel-Hüllen bei der Wärmebehandlung einen ungünstigen Einfluss auf die supraleitenden Kerne, wobei insbesondere deren kritische Temperatur bzw. Sprungtemperatur um ungefähr 5° C verkleinert wird. Die Beschädigungen der isolierenden Hüllen und der Kerne werden wahrscheinlich durch chemische Reaktionen verursacht, die unter Mitwirkung von durch die Mäntel und Hüllen diffundierendem Gas, insbesondere Sauerstoff, zwischen den Materialien der Kerne und Hüllen stattfinden.

#### Abriss der Erfindung

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, das Nachteile der bekannten Verfahren behebt, wobei insbesondere vermieden werden soll, dass die zur Bildung einer elektrischen Isolation bestimmten Hüllen die Supraleitungseigenschaften der Kerne verschlechtert und nur eine unzulängliche elektrische Isolation ergibt.

Diese Aufgabe wird gemäss der Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Leiters mit mindestens zwei länglichen, supraleitenden Kernen, von denen jeder im Querschnitt von mindestens einem Mantel und von einer Hülle umschlossen wird, wobei jeder Mantel mindestens ein

metallisches Material aufweist und im wesentlichen elektrisch leitend ist und wobei die Kerne, Mäntel und Hüllen gemeinsam durch Umformen verlängert und gemeinsam mindestens einer Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Hüllen aus einem Hüllenmaterial gebildet werden, das schon vor der Wärmebehandlung mindestens eine Metall-Sauerstoffverbindung aufweist.

Die Erfindung betrifft ferner einen elektrischen Leiter mit mindestens zwei länglichen, supraleitenden Kernen, der durch das Verfahren hergestellt ist.

Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstands gehen aus den abhängigen Ansprüchen hervor.

Die Kerne werden vorzugsweise aus einem Anfangs-Kernmaterial bzw. Kernbildungsmaterial gebildet, das ein keramisches Material aufweist und/oder mindestens bis zur Fertigstellung des Leiters in ein keramisches Material umgewandelt wird, so dass die Kerne des fertigen Leiters vorzugsweise im wesentlichen aus keramischem Material bestehen. Jeder Kern kann zum Beispiel Oxide von Wismuth, Strontium, Calcium und Kupfer aufweisen, die beim fertigen Leiter mindestens zum grössten Teil aus einer supraleitenden, texturierten Phase bestehen. Diese kann näherungsweise durch die Formel  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  dargestellt werden, kann jedoch auch noch ein wenig Bleioxid und/oder Magnesiumoxid und/oder Titanoxid enthalten und wird häufig kurz mit Bi(2223) bezeichnet. Die Kerne können stattdessen die supraleitende Phase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8-x}$  aufweisen, die kurz mit Bi(2212) bezeichnet wird. Die Kerne können ferner Oxide von Yttrium oder seltenen Erden, Barium und Kupfer - zum Beispiel eine der supraleitenden Phasen Y(123) oder Y(124) - oder Oxide von Thallium, Barium, Calcium und Kupfer - bzw. die supraleitende Phase  $\text{Tl}(1223)$  oder Oxide von Quecksilber, Barium, Calcium und Kupfer aufweisen.

Gemäss der Erfindung ist jeder Kern im Querschnitt von mindestens einem Mantel und von einer Hülle umschlossen. Man kann beispielsweise einen zwischen dem Kern und der Hülle angeordneten Mantel und zum Beispiel zusätzlich zu diesem inneren Mantel noch einen die Hülle umschliessenden, äusseren Mantel oder eventuell nur einen die Hülle umschliessenden Mantel vorsehen. Ferner kann beispielsweise für jeden Kern eine unmittelbar an diesen angrenzende und diesen umschliessende Hülle gebildet werden, die dann ihrerseits von einem Mantel umschlossen wird.

Jeder einen einzelnen Kern und eventuell eine Hülle umschliessende Mantel weist ein metallisches Material auf und ist im wesentlichen elektrisch leitend. Jede Hülle weist mindestens ein Metalloxid auf und ist mindestens einigermassen elektrisch isolierend oder soll mindestens einen deutlich grösseren spezifischen elektrischen Widerstand haben als die Mäntel.

Die zur Bildung des Leiters dienenden, mit Mänteln und Hüllen versehenen Kerne werden beispielsweise mittels eines sie umschliessenden Rohrs oder Bündel-Mantels zu einem Bündel verbunden und gemäss der Erfindung gemeinsam durch Umformen verlängert. Das Umformen erfolgt vorzugsweise in mehreren Schritten. Gemäss der Erfindung wurden die Kerne, Mäntel und Hüllen gemeinsam - d.h. beispielsweise nachdem sie mittels eines Rohrs bzw. Bündel-Mantels zu einem Bündel verbunden wurden - mindestens einer Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Umgebung unterzogen. Diese bzw. mindestens eine Wärmebehandlung dient als Reaktionsglühung, um aus dem vorher vorhandenen Anfangs-Kernmaterial bzw. Kernbildungs-material durch eine chemische Reaktion ein End-Kernmaterial mit der gewünschten, keramischen, supraleitenden Phase zu bilden.

Gemäss der Erfindung werden die Hüllen aus einem Hüllenmaterial gebildet, das bereits vor der Wärmebehandlung mindestens eine Metall-Sauerstoffverbindung aufweist. Falls die mit Mänteln und Hüllen versehenen, zu einem Bündel verbundenen Kerne mehreren Wärmebehandlungen unterzogen werden, soll das Hüllenmaterial vorzugsweise bereits vor der ersten dieser Wärmebehandlungen und also insbesondere auch vor der bzw. jeder zur Bildung der supraleitenden Phase dienenden Wärmebehandlung - d.h. Reaktionsglühung - und nämlich vorzugsweise auch vor dem Verbinden der Kerne zu einem Bündel und vor dem Umformen der zu einem Bündel verbundenen Kerne mindestens eine Metall-Sauerstoffverbindung aufweisen.

Dadurch, dass das Hüllenmaterial bereits vor der genannten Wärmebehandlung mindestens eine Metall-Sauerstoffverbindung aufweist, wird ermöglicht, die bzw. jede in der Hülle enthaltene Metall-Sauerstoffverbindung derart auszuwählen, dass sie bei der bzw. jeder Wärmebehandlung nicht mit dem Kernmaterial reagiert und dass die bzw. jede Metall-Sauerstoffverbindung bei der bzw. jeder Wärmebehandlung selbst auch stabil ist und die Hüllen durch die Wärmebehandlung(en) auch nicht beschädigt werden.

Die Mäntel und Hüllen sollen durchlässig für Sauerstoff sein. Die Mäntel werden vorzugsweise aus einem Mantelmaterial gebildet, das mindestens zum grössten Teil metallisch ist und mindestens zum grössten Teil bis zur Fertigstellung des Leiters metallisch sowie elektrisch leitend bleibt, d.h. nicht oxidiert wird. Das Mantelmaterial kann beispielsweise ursprünglich aus reinem Silber oder aus einer Silberlegierung bestehen, die zum Beispiel gewichtsmässig zum grössten Teil aus Silber gebildet ist und zusätzlich noch mindestens eines der metallischen Elemente Antimon, Gold, Kupfer, Magnesium, Mangan, Titan, Aluminium enthält. Der Anteil eines allfälligen Zusatzes zu Silber am Mantelmaterial kann

beispielsweise bei Magnesium und/oder Mangan höchstens gleich oder weniger als 2 Gew.%, bei Antimon höchstens gleich oder weniger als 0,5 Gew.% und bei Gold höchstens gleich oder weniger als 10 Gew.% betragen. Während das in den Mänteln  
5 enthaltene Silber und das allenfalls ebenfalls in diesen enthaltene Gold bei der oder den Wärmebehandlung(en) metallisch und elektrisch leitend bleibt bzw. bleiben, wird allenfalls in den Mänteln enthaltenes Antimon, Kupfer, Magnesium, Mangan, Titan und/oder Aluminium bei der bzw. den  
10 Wärmebehandlung(en) mindestens zu einem grossen Teil oxidiert. Die Mäntel der fertigen Leiter bestehen dann aus einem Komposit mit einer metallischen Matrix und in dieser verteilten Oxidinseln oder -teilchen. Falls jeder Kern sowohl von einem inneren als auch von einem äusseren Mantel  
15 umschlossen ist, können die beiden Mäntel aus gleichen oder verschiedenen Materialien bestehen. Ferner kann mindestens ein einen einzelnen Kern umschliessender Mantel eventuell zwei oder mehr Schichten aufweisen, die aus verschiedenen Materialien bestehen.

20 Bei einer vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens besteht die bzw. jede im Hüllenmaterial enthaltene Metall-Sauerstoffverbindung aus einem Metalloxid oder aus einer zu einem solchen ähnlichen Verbindung und ist binär, ternär, quaternär oder quinär. Das Hüllenmaterial enthält als Metall-Sauerstoffverbindung und/oder Metalloxid vorzugsweise ein Titanat und/oder Zirkonat und/oder Hafniat und/oder Magnesiumoxid und/oder Zirkoniumoxid und/oder Hafniumoxid und/oder Wismuthoxid und/oder Thalliumoxid und/oder  
25 Yttriumoxid. Das Hüllenmaterial kann zum Beispiel Bariumzirkonat -  $\text{BaZrO}_3$  - und/oder Bariumtitanat -  $\text{BaTiO}_3$  - und/oder das Zirkoniumoxid  $\text{ZrO}_2$  enthalten.

35 Das Hüllenmaterial kann als Metall-Sauerstoffverbindungen bzw. Metalloxide ferner gleiche oder ähnliche keramische Ma-

terialien, d.h. Oxidgemische, enthalten, wie sie auch für die Bildung von supraleitenden Phasen - zum Beispiel die Phasen Bi(2212), Bi(2223), Tl(1223), Tl(2223), Y(123), Y(124) - verwendet werden. Die Auswahl sowie die Zusammensetzung des Hüllenmaterials muss dann jedoch derart auf das Kernmaterial und die für den Betrieb bzw. die Verwendung des Leiters vorgesehene Betriebs- bzw. Verwendungstemperatur abgestimmt werden, dass die kritische Temperatur bzw. Sprungtemperatur des in der Hülle enthaltenen, keramischen Materials kleiner ist als die kritische Temperatur des Kernmaterials und kleiner als die Betriebs- bzw. Verwendungstemperatur des Leiters ist. Nötigenfalls kann man dem in der Hülle enthaltenen, keramischen Material einen kleinen Anteil eines Zusatzmaterials beifügen, das die kritische Temperatur senkt. Das Hüllenmaterial kann dann beispielsweise noch einen kleinen Anteil von mindestens einem Oxid von mindestens einer seltenen Erde und/oder von mindestens einem der Elemente Eisen, Nickel, Kobalt enthalten. Wenn ein solcher Leiter dann auf die vorgesehene Betriebs- oder Verwendungstemperatur abgekühlt wird, und die Kerne supraleitend werden, bleiben die Hüllen dann wie bei Raumtemperatur elektrisch isolierend.

Das Hüllenmaterial oder - falls es am Anfang beispielsweise noch eine Flüssigkeit aufweist und durch eine Dispersionsbildung ist - die feste Komponente bzw. Phase des Hüllenmaterials kann zum Beispiel ursprünglich ausschliesslich aus mindestens einer Metall-Sauerstoffverbindung bestehen.

Das Hüllenmaterial kann jedoch ursprünglich zusätzlich zu mindestens einer Metall-Sauerstoffverbindung noch ein metallisches Material aufweisen, das vorzugsweise Silber enthält und zum Beispiel aus reinem Silber oder einer Silberlegierung besteht. Das Hüllenmaterial kann zum Beispiel ursprünglich - d.h. vor der bzw. jeder Wärmebehandlung -

zusätzlich zu Silber oder eventuell anstelle von diesem noch mindestens eines der Metalle Gold, Kupfer, Magnesium, Titan oder Aluminium enthalten. Wenn das zur Bildung der Hüllen bereitgestellte Hüllenmaterial Silber und/oder Gold enthält, wird dieses bei der Wärmebehandlung bzw. den Wärmebehandlungen nicht oxidiert und ist auch beim fertigen Leiter noch elektrisch leitend. Dagegen wird allenfalls im Hüllenmaterial enthaltenes Kupfer, Magnesium, Titan und/oder Aluminium bei der Wärmebehandlung bzw. den Wärmebehandlungen in sauerstoffhaltiger Umgebung mindestens zu einem grossen Teil oxidiert und bildet dann in den Hüllen Oxidinseln und/oder -teilchen. Der Anteil des metallischen Materials und insbesondere des Silbers und/oder Goldes am gesamten Hüllenmaterial soll so bemessen werden, dass das beim fertigen Leiter immer noch metallische und elektrisch leitende Material keine oder mindestens fast keine sich von der Innenfläche einer Hülle durchgehend und unterbruchslos zu deren Aussenfläche erstreckende, elektrisch leitende Verbindungen bildet. Der Anteil des allenfalls zur Bildung des Hüllenmaterials verwendeten Silbers und/oder Goldes und vorzugsweise des ganzen metallischen Materials an dem aus dem metallischen Material und dem bzw. jedem Metalloxid gebildeten Gemisch beträgt vorzugsweise höchstens 60 Gew.%, besser höchstens 30 Gew.% und zum Beispiel ungefähr 10 Gew.% oder noch weniger.

Die bzw. jede in den Hüllen enthaltene Metall-Sauerstoffverbindung ist bei der Bildung der Hüllen, d.h. vor dem gemeinsamen Umformen der mit Mänteln und Hüllen versehenen Kerne, vorzugsweise teilchenförmig. Die Teilchen der bzw. jeder teilchenförmigen Metall-Sauerstoffverbindung des Hüllenmaterials haben Teilchengrössen, die vorzugsweise höchstens 2  $\mu\text{m}$  und zum Beispiel ungefähr 0,5  $\mu\text{m}$  oder noch weniger betragen.

Das allenfalls zusätzlich zur Bildung der Hüllen beigefügte metallische Material kann bei der Bildung des Hüllenmaterials derart mit der bzw. jeder Metall-Sauerstoffverbindung vermischt werden, dass ein möglichst homogenes Gemisch entsteht. Das metallische Material kann beispielsweise bei der Bildung des Hüllenmaterials als teilchenförmiges metallisches Material mit der bzw. jeder teilchenförmigen Metall-Sauerstoffverbindung vermischt werden. Die Teilchengrößen der metallischen Teilchen betragen vorzugsweise höchstens 5  $\mu\text{m}$  und zum Beispiel ungefähr 1  $\mu\text{m}$  bis 3  $\mu\text{m}$  oder noch weniger.

Das allenfalls ursprünglich in den Hüllen vorhandene Silber und/oder sonstige metallische Material und die aus mindestens einer Metall-Sauerstoffverbindung bestehenden Teilchen werden beim Umformen eventuell mindestens zum Teil voneinander getrennt und in verschiedene Schichten gedrückt. Das Silber und/oder sonstige metallische Material wird dann beispielsweise an die innerhalb und/oder ausserhalb der Hüllen vorhandenen Mäntel angelagert, so dass jede Hülle des fertigen Leiters dann beispielsweise eine vorherrschend aus mindestens einer Metall-Sauerstoffverbindung bestehende Schicht aufweist. Die aus den ursprünglichen Hüllen gebildeten, vorherrschend aus mindestens einer Metall-Sauerstoffverbindung bestehenden Schichten bilden dann die wichtigsten Teile der Hüllen und damit die eigentlichen Hüllen des fertigen Leiters.

Die mindestens zu einem grossen Teil oder ausschliesslich aus mindestens einer Metall-Sauerstoffverbindung gebildeten Hüllen sind mindestens einigermassen elektrisch isolierend und/oder haben mindestens einen elektrischen Widerstand, der in allen Richtungen wesentlich grösser ist als derjenige einer gleich dicken, aus Mantelmaterial gebildeten Schicht. Der spezifische elektrische Widerstand einer aus reinem Hüllenma-

terial bestehenden Schicht soll vorzugsweise mindestens 10-mal, besser mindestens 100-mal und zum Beispiel mindestens 1000-mal grösser sein als derjenige einer aus reinem Mantelmaterial bestehenden Schicht. Hierzu ist anzumerken, dass

5 das Kernbildungsmaterial, das Mantelmaterial und das Hüllenmaterial während der Umformung und während der mindestens einen thermischen Behandlung des Leiters bei den ursprünglich vorhandenen Grenzen zwischen den Kernen, Mänteln und Hüllen eventuell etwas ineinander eindringen können. Der

10 elektrische Widerstand jeder Hülle ist in einer quer und ungefähr rechtwinklig zu ihrer Längsrichtung und der Längsrichtung des von ihr umschlossenen Kerns verlaufenden Richtung zweckmässigerweise mindestens 10-mal, vorzugsweise mindestens 20-mal, noch besser mindestens 100-mal und zum

15 Beispiel sogar mindestens 1000-mal grösser als der in der gleichen Richtung gemessene Widerstand eines dem betreffenden Kern zugeordneten gleich dicken und aus Mantelmaterial bestehenden Schicht. Der quer zur Längsrichtung des Leiters und der Kerne gemessene, elektrische Widerstand zwischen den

20 verschiedenen Kernen ist bei einem erfindungsgemässen Leiter dementsprechend zweckmässigerweise mindestens 10-mal, vorzugsweise mindestens 20-mal und noch besser mindestens 100-mal grösser als bei einem nicht-erfindungsgemässen Leiter, bei dem die Hülle fehlt und/oder durch eine die

25 gleiche Form sowie die gleiche Dicke aufweisende Schicht aus Mantelmaterial ersetzt ist.

Die Hüllen des fertigen Leiters haben eine Dicke, die vorzugsweise mindestens 0,1  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise höchstens 5  $\mu\text{m}$

30 und zum Beispiel 0,2  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$  beträgt. Es ist daher experimentell schwierig, direkt den elektrischen Widerstand und den spezifischen elektrischen Widerstand der Hüllen eines fertigen Leiters zu messen. Man kann jedoch beispielsweise Wechselströme mit verschiedenen Frequenzen durch einen

35 Leiter hindurchleiten und bei verschiedenen Wechselstrom-

frequenzen die durch Wirbelströme verursachten Energieverluste messen. Die Frequenz, bei der die Verluste maximal sind, gibt dann ein Mass für den elektrischen Widerstand der Mäntel und Hüllen. Vergleichsmessungen dieser Art zwischen  
5 erfindungsgemässen Leitern mit Hüllen und nicht-erfindungsgemässen Leitern ohne Hüllen haben gezeigt, dass die Hüllen eine Vergrösserung des quer zu den Kernen gemessenen Widerstandes in den im vorangehenden Absatz angegebenen Bereichen ergeben.

10

Wenn jeder Kern des fertigen Leiters von einem Mantel umschlossen ist, der zwischen dem Kern und der Hülle angeordnet ist sowie unmittelbar am Kern anliegt, überbrückt dieser Mantel einen allfälligen Unterbruch des von ihm umschlossenen  
15 Kerns in der Längsrichtung mit kleinen Längswiderstand.

20

25

Dagegen werden die verschiedenen Kerne des fertigen Leiters durch die Hüllen gegeneinander mehr oder weniger vollkommen elektrisch isoliert. Ein erfindungsgemässer Leiter kann beispielsweise zur Bildung einer Wicklung eines Transformators oder einer sonstigen Vorrichtung verwendet werden. Wenn ein Wechselstrom durch einen erfindungsgemässen Leiter geleitet wird, können daher keine oder höchstens schwache durch mehrere verschiedene Kerne verlaufende Strom-Wirbel  
bzw. Strom-Schleifen entstehen. Dementsprechend können Verluste von elektrischer Energie infolge von Wirbelströmen und insbesondere Wirbelstrom-Kopplungsverluste infolge der Kopplung zwischen den verschiedenen Kernen stark reduziert oder sogar nahezu vollständig vermieden werden.

30

Kurze Beschreibung der Zeichnung

Der Erfindungsgegenstand und weitere Vorteile von diesem  
5 werden nun anhand in der Zeichnung dargestellter Ausführungs-  
beispiele erläutert. In der Zeichnung zeigt

die Fig. 1 einen Querschnitt durch ein schräg angeordne-  
tes, zylindrisches, stabförmiges Werkstück das zur Bildung  
10 eines Kerns und diesen umhüllender Teile eines Leiters dient,

die Fig. 2 einen Querschnitt durch ein schräg angeordne-  
tes, aus dem in der Fig. 1 ersichtliches Werkstück durch Um-  
formen gebildetes, im Querschnitt sechseckförmiges Werkstück,  
15

die Fig. 3 einen Querschnitt eines Ausgangs-Leiters mit  
19 gemäss der Fig. 2 ausgebildeten Werkstücken,

die Fig. 4 eine schematische Endansicht von einem Teil  
20 des durch Umformen aus dem in der Fig. 3 ersichtlichen Aus-  
gangs-Leiters gebildeten Leiters mit 19 Kernen,

die Fig. 5 einen fotografierten Querschnitt durch einen  
teilweise umgeformten Leiter mit 30 Kernen,  
25

die Fig. 6 einen fotografierten Querschnittsbereich des  
in Fig. 5 ersichtlichen Leiters nach der Umformung und nach  
der vollständigen thermischen Behandlung,

30 die Fig. 7 eine schematische Endansicht von einem Teil  
eines Leiters, der aus Werkstücken ohne äusseren Mantel ge-  
bildet wurde,

die Fig. 8 eine zur Fig. 2 analoge Darstellung eines Werkstückes, bei dem die Hülle unmittelbar an den Kern angrenzt, und

5 die Fig. 9 eine vereinfachte Endansicht eines Leiters mit Kernen, die unterschiedlich gerichtete Breitseiten haben.

#### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsbeispiele

10

Zur Herstellung eines beispielsweise bandförmigen Leiters mit mehreren supraleitenden, zum Beispiel die Phase Bi(2223) aufweisenden Kernen werden als Ausgangsstoffe Oxide und Carbonate der Metalle Wismuth, Blei, Strontium, Calcium und Kupfer bereitgestellt. Man kann zum Beispiel die folgenden Oxide sowie Carbonate verwenden:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CuO}$ . Es sei jedoch angemerkt, dass auch andere Oxide und Carbonate oder Vorläufer-Stoffe von solchen benutzt werden können.

20

Die Oxide und Carbonate werden durch Ausfällen und/oder Mahlen zu einem feinkörnigen Pulver verarbeitet und miteinander gemischt, so dass ein Pulvergemisch entsteht, das als teilchenförmiges Kernbildungsmaterial dient. Die Mengenverhältnisse der verschiedenen Oxide und Carbonate werden beim Mischen derart festgelegt, dass das Kernbildungsmaterial die Metallatome zum Beispiel in der Zusammensetzung  $\text{Bi}_{1,72}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{1,83}\text{Ca}_{1,97}\text{Cu}_{3,13}$  enthält.

30

Das teilchenförmige, ursprünglich elektrisch nicht leitende Anfangs-Kernmaterial bzw. Kernbildungsmaterial wird mindestens einmal und beispielsweise mehrmals während mehrerer Stunden bei einer Temperatur von ungefähr  $800^\circ \text{C}$  in einer Luft enthaltenden Umgebung calciniert. Beim Calcinieren wird

35 eventuell bereits ein Teil des teilchenförmigen Gemischs

durch eine Reaktion in die kristalline Phase Bi(2212) umgewandelt. Das calcinierte Kernbildungsmaterial wird gemahlen.

5       Danach stellt man für jeden zu bildenden Kern des Leiters ein in der Fig. 2 ersichtliches stabförmiges Werkstück 1 her. Dieses hat einen aus einem hohlzylindrischen Rohr gebildeten, inneren Ausgangs-Mantel 4. Dieser umschliesst im Querschnitt einen aus teilchenförmigem Anfangs-Kernmaterial bzw. Kernbil-  
10       dungsmaterial bestehenden Ausgangs-Kern 3. Der Innenraum des inneren Ausgangs-Mantels 5 ist an beiden Enden verschlossen, so dass das teilchenförmige Kernbildungsmaterial nicht her-  
15       ausfällt und weder Wasser noch Kohlendioxid aus der Umgebungsluft aufnehmen kann. Der innere Ausgangs-Mantel 5 ist im Querschnitt von einer Hülle 5 umschlossen. Die Hülle 5 ist im Querschnitt ihrerseits von einem äusseren Ausgangs-Mantel 6 umschlossen.

20       Die Ausgangs-Mäntel 4 und 6 bestehen zum Beispiel aus reinem Silber oder einem der andern in der Einleitung genannten, zur Bildung von Mänteln verwendbaren Materialien. Bei der Herstellung der Werkstücke 1 bildet man zum Beispiel zu-  
25       erst für jedes Werkstück einen inneren Ausgangs-Mantel 4 und einen äusseren Ausgangs-Mantel 6. Diese Ausgangs-Mäntel werden zum Beispiel von im Handel erhältlichen, längeren Rohren abgeschnitten.

30       Für die Bildung der Hüllen 5 wird beispielsweise reines, teilchenförmiges Bariumzirkonat ( $\text{BaZrO}_3$ ) und reines, teilchenförmiges Silber hergestellt oder beschafft. Dann wird teilchenförmiges Bariumzirkonat mit teilchenförmigem Silber  
35       vermischt, so dass eine möglichst homogene Mischung entsteht, die beispielsweise ungefähr 10 Gew.% Silber enthält. Diese Mischung wird z.B. noch mit einer Flüssigkeit vermischt, die beispielsweise mindestens zu einem grossen Teil oder vollständig aus Alkohol oder einem andern organischen Lösungs-

und/oder Dispersionsmittel besteht. Die dabei entstehende Flüssigkeits-Feststoff-Mischung oder Suspension wird dann zum Beispiel mit Hilfe eines Pinsels oder durch Aufsprühen auf die Aussenfläche des inneren Ausgangs-Mantels 4 aufgebracht, so dass das Hüllenmaterial einen am inneren Ausgangs-Mantel 4 haftenden Überzug bildet. Danach werden der mit einer Ausgangs-Hülle 5 überzogene, innere Ausgangs-Mantel 4 und der äussere Ausgangs-Mantel 6 ineinandergesteckt. Das zur Bildung der Hüllen dienende, flüssige Lösungs- und/oder Dispersionsmittel verdunstet und/oder verdämpft dann wieder, so dass nur das feste Hüllenmaterial übrigbleibt.

Die aus festen Teilchen gebildete Komponente oder Phase des zur Bildung der Hüllen dienenden Hüllenmaterials und das nach dem Entweichen des Lösungs- und/oder Dispersionsmittels verbleibende Hüllenmaterial können statt aus einer BaZrO<sub>3</sub>-Silber-Mischung ausschliesslich aus BaZrO<sub>3</sub> oder einem anderen in der Einleitung genannten Hüllenmaterial bestehen.

Es bestehen zudem auch andere Möglichkeiten für die Einbringung des Hüllenmaterials zwischen den inneren und äusseren Mänteln. Man kann zum Beispiel die kein Hüllenmaterial aufweisenden Mäntel 4 sowie 6 ineinanderstecken und gleichzeitig und/oder nachher trockenes, pulverförmiges Hüllenmaterial zwischen die beiden Mäntel einbringen.

Vor oder nach dem Ineinanderstecken der Ausgangs-Mäntel 4 und 6 wird teilchenförmiges, calciniertes und gemahlenes Kernbildungsmaterial in den vom inneren Ausgangs-Mantel 4 umschlossenen Innenraum eingefüllt und dadurch der Ausgangs-Kern 3 gebildet. Der innere Hohlraum des inneren Ausgangs-Mantels 4 wird dann an beiden Enden verschlossen.

Jeder innere Ausgangs-Mantel 4 hat zum Beispiel einen Aussendurchmesser vom 5 mm bis 10 mm. Der Innendurchmesser

jedes inneren Ausgangs-Mantels und der mit diesem Innendurchmesser identischen Durchmesser des Ausgangs-Kerns 3 beträgt zum Beispiel 50% bis 80% des Aussendurchmessers des inneren Ausgangs-Mantels 4. Die radial gemessene Dicke der Hülle 5 ist deutlich kleiner als die entsprechend gemessene Dicke des inneren Ausgangs-Mantels 4.

Jedes längliche, zylindrische Werkstück 1 wird beispielsweise durch Ziehen und/oder Pressen zu dem in der Fig. 2 ersichtlichen, im Querschnitt die Form eines regelmässigen Sechsecks aufweisenden, ebenfalls mit 1 bezeichneten Werkstück umgeformt. Diese Umformung erfolgt vorzugsweise durch Kaltverformen, d.h. bei normaler Raumtemperatur. Das Werkstück 1 wird bei dieser Umformung länger sowie dünner und ist dann stab- und oder drahtförmig.

Ferner wird ein in der Fig. 3 ersichtlicher Ausgangs-Bündel-Mantel 8 hergestellt, zum Beispiel von einem längeren Rohr abgeschnitten. Der Mantel 8 besteht zum Beispiel aus reinem Silber oder einem anderen, in der Einleitung genannten Mantelbildungsmaterial. Der Ausgangs-Bündel-Mantel 8 ist zum Beispiel hohlzylindrisch.

Nun werden im Querschnitt sechseckförmige Werkstücke 1 in den Ausgangs-Bündel-Mantel 8 gesteckt, so dass sie ein vom letzteren zusammengehaltenes Werkstück-Bündel 11 bilden. Die Werkstücke liegen mit ihren Flächen paarweise aneinander an und bilden zusammen eine „dichte Packung“, welche den Innenraum des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 möglichst weitgehend ausfüllt. Der Ausgangs-Bündel-Mantel 8 kann zum Beispiel 9 oder 19 oder 37 oder eine noch grössere, eine „dichte Packung“ ermöglichende Anzahl Werkstücke 1 enthalten. Die Abmessungen der Werkstücke 1 und des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 sind zum Beispiel derart aufeinander abgestimmt, dass das „dicht gepackte“ Werkstück-Bündel derart in den Mantel 8 hineinpasst,

dass einige um die Achse des Bündels 11 herum verteilte, Ecken eines dieses einhüllenden, regelmässigen Hüll-Vielecks bildende Werkstücke fest oder mit höchstens kleinem Spiel an der zylindrischen Innenfläche des Ausgangs-Bündel-Mantels 8 anliegen. Das Werkstück-Bündel 11 bildet dann zusammen mit dem Ausgangs-Bündel-Mantel 8 einen mit 21 bezeichneten Ausgangs-Leiter. Der Durchmesser oder - genauer gesagt - Aussen-

5 durchmesser des Ausgangs-Leiters beträgt vorzugsweise mindestens 20 mm und zum Beispiel 40 mm bis 120 mm.

Der Ausgangs-Leiter 21 und die in diesem vorhandenen Kerne 3, Mäntel 4, 6 und Hüllen 5 werden nun in mehreren Schritten umgeformt, d.h. verlängert. Dabei wird die Querschnittsfläche des Leiters sukzessive verkleinert, wobei die

10 in der Fig. 3 ersichtlichen, im Ausgangs-Bündel-Mantel 8 vorhandenen, leeren, d.h. nur Luft enthaltenden Innenräume verschwinden.

Der eine zylindrische Aussenfläche aufweisende Ausgangs-Leiter 21 wird zum Beispiel zuerst durch Strangpressen und/oder Hämmern und/oder Ziehen zu einem drahtförmigen, d.h. im Querschnitt immer noch ungefähr oder genau kreisförmigen Zwischen-Leiter umgeformt. Dieser Zwischen-Leiter wird eventuell noch um seine Längsachse verdreht, so dass die ursprünglich durch die Werkstücke 1 gebildeten Leiterteile und deren Kerne verdrillt werden. Der gerade, zueinander parallele oder verdrillte Kerne aufweisende Zwischen-Leiter wird nun in mehreren Walzdurchgängen gewalzt und zu einem länglichen, bandförmigen Leiter umgeformt. Die zuerst durch Strang-

20 pressen erfolgende Umformung des Ausgangs-Leiters 1 erfolgt dann zum Beispiel durch Warmverformung, wobei die Temperatur beim Warmverformen deutlich weniger als 800° C beträgt. Die restlichen Umformungsschritte können dann zum Beispiel durch Kaltverformungen, d.h. bei normaler Raumtemperatur erfolgen.

30 Eventuell kann man jedoch den Leiter mindestens beim letzten

35

Walzdurchgang oder bei den letzten Walzdurchgängen oder sogar bei allen Walzdurchgängen durch Warmverformen bei einer zum Beispiel 500° C bis 800° C betragenden Temperatur umformen.

5 Die metallischen Mäntel 4, 6, 8 sind duktil und werden beim Umformen des Leiters plastisch verformt. Das Kernmaterial besteht mindestens ursprünglich aus einzelnen Teilchen, die beim Umformen des Leiters sowohl gegeneinander verschoben als auch einzeln mehr oder weniger plastisch verformt, um-  
10 strukturiert und texturiert werden. Das eventuell in den Hüllen 5 enthaltene, metallische Material wird beim Umformen des Leiters plastisch verformt. Die aus einer Metall-Sauerstoffverbindung, zum Beispiel aus Bariumzirkonat bestehenden Teilchen der Hüllen 5 werden beim Umformen des Leiters vor  
15 allem gegeneinander verschoben und eventuell auch noch einzeln plastisch verformt. Im übrigen werden die in den Kernen und/oder die in den Hüllen vorhandenen Teilchen beim Umformen und den anschliessend noch näher beschriebenen Wärmebehandlungen durch den Druck und/oder die Wärme even-  
20 tuell mehr oder weniger fest miteinander verbunden, beispielsweise gewissermassen versintert.

Der Leiter wird zwischen aufeinanderfolgenden Umformschritten und/oder nach der Beendigung der Umformung mindestens einer Wärmebehandlung - d.h. Reaktionsglühung - in  
25 Sauerstoff enthaltender Umgebung unterzogen. Dabei wird insbesondere zwischen den vorletzten und dem letzten Walzdurchgang eine Reaktionsglühung durchgeführt. Vorzugsweise findet jedoch bereits vor dem vorletzten Walzdurchgang sowie nach  
30 dem letzten Walzdurchgang noch mindestens je eine Wärmebehandlung statt. Der Leiter wird bei bei der bzw. jeder Reaktionsglühung auf eine Temperatur von mindestens 790° C, besser mindestens 800° C und zum Beispiel 820°C bis 830° C oder bis 840° C erhitzt. Der Leiter wird bei der Reaktions-  
35 glühung oder den Reaktionsglühungen beispielsweise während

mindestens 100 Stunden in einem beispielsweise 0,1 Vol.% bis 20 Vol.% Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch oder eventuell in Luft geglüht.

5 Bei diesen Wärmebehandlungen wird das Material der Kerne des Leiters in an sich bekannter Weise mindestens zu einem grossen Teil und praktisch vollständig in die Phase Bi(2223) umgewandelt. Bei den Wärmebehandlungen findet auch ein Gas-  
austausch, insbesondere ein Sauerstoffaustausch statt, beim  
10 welchem die Kerne durch die mindestens zum Teil aus Silber bestehenden Mäntel und durch die Hüllen hindurch Gas, insbesondere Sauerstoff abgeben und/oder aufnehmen.

Der Ausgangs-Kern 3, die Ausgangs-Mäntel 4, 6 und Ausgangs-Hülle 5 der ursprünglich zylindrischen Werkstücke 1  
15 werden bei der Umformung der letzteren in sechseckförmige Werkstücke und bei der anschliessenden Umformung des Ausgangs-Leiters 21 zum Beispiel mindestens 10-mal verlängert. Die Querschnittsflächen der Werkstücke 1 werden dabei um ei-  
20 nen Faktor verkleinert, der ungefähr gleich dem Quadrat des Verlängerungsfaktors ist.

Der durch das beschriebene Verfahren hergestellte, in der Fig. 4 ersichtliche, fertige, längliche Leiter ist gleich wie  
25 der in der Fig. 3 gezeichnete Ausgangs-Leiter mit 21 bezeichnet. Ferner sind auch die Kerne, inneren Mäntel, Hüllen, äusseren Mäntel sowie der Bündel-Mantel des fertigen Leiters in der Fig. 4 mit den gleichen Nummern bezeichnet wie die entsprechenden Ausgangs-Teile in der Fig. 3.

30 Der in der Fig. 4 ersichtliche, fertige Leiter 21 ist bandförmig, im Querschnitt ungefähr rechteckförmig und hat zwei einander abgewandte, breitere, im wesentlichen ebene sowie zueinander parallele Flächen 21a und zwei einander abge-  
35 wandte schmalere eventuell ebenfalls mindestens zum Teil

ebene und/oder mindestens zum Teil konvex gebogene Flächen 21b. Die aus den Ausgangs-Kernen 3 entstandenen Kerne 3 des fertigen Leiters sind bei ausreichend tiefen Temperaturen supraleitend. Jeder Kern 3 des fertigen Leiters ist im Querschnitt von einem elektrisch leitenden Mantel 4 umschlossen. Jeder Mantel 4 des fertigen Leiters ist im Querschnitt von einer elektrisch isolierenden, sauerstoff-durchlässigen, mindestens zum grössten Teil aus Bariumzirkonat bestehenden Hülle 5 umhüllt. Die äusseren Mäntel 6 und der Bündel-Mantel 8 wurden bei den verschiedenen Umformungsschritten zumindest weitgehend derart miteinander verbunden, dass sie beim fertigen Leiter praktisch zusammenhängen und eine in der Fig. 4 mit 29 bezeichnete, elektrisch leitende Matrix bilden. Die Umrisse der äusseren Mäntel 6 sind in der Fig. 4 daher nur mit strichpunktierten Linien angedeutet. Die Kerne 3 sind in der Fig. 4 schematisch als Rechtecke gezeichnet, deren breitere Seiten parallel zu den breiteren Flächen 21a des bandförmigen Leiters 21 sind. Es ist jedoch anzumerken, dass die Kerne 3 in Wirklichkeit in einer Endansicht und im Querschnitt unregelmässigere, von Rechtecken abweichende Formen haben. Entsprechendes gilt für die Mäntel 4 sowie 6 und die Hüllen 5.

Die Breite, d.h. die grössere, parallel zu den ebenen Abschnitten der breiteren Flächen 21a gemessene Querschnittsabmessung des fertigen Leiters 21 beträgt vorzugsweise mindestens 1 mm und zum Beispiel 2 mm bis 10 mm. Die rechtwinklig zur Breite gemessene Dicke des Leiters 21 beträgt vorzugsweise höchstens 30% sowie zum Beispiel ungefähr 5% bis 20% der Breite zum Beispiel 0,1 mm bis 0,5 mm.

Die Breiten, d.h. die parallel zu den breiteren Flächen 21a des fertigen Leiters 21 gemessenen, grösseren Querschnittsabmessungen der Kerne 3 betragen zum Beispiel ungefähr 30  $\mu\text{m}$  bis 150  $\mu\text{m}$ . Die Dicken, d.h. die rechtwinklig zu

den Flächen 21 gemessenen, kleineren Querschnittsabmessungen der Kerne liegen zum Beispiel im Bereich von 5  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$ . Die inneren Mäntel 24 haben zum Beispiel Dicken von einigen Mikrometern. Die Dicken der isolierenden Hüllen liegen zum  
5 Beispiel im Bereich von 0,1 oder 0,2  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$  oder eventuell bis 5  $\mu\text{m}$ .

Der in den Figuren 5 und 6 in verschiedenen Verfahrens-  
phasen fotografierte Leiter 21 wurde nach einem ähnlichen  
10 Verfahren hergestellt wie es anhand der Figuren 1 bis 4 beschreiben wurde, ist jedoch aus 30 den Werkstücken 1 entsprechenden Werkstücken gebildet und enthält dementsprechend 30 Kerne 3. Die Fig. 5 zeigt den Zustand des teilweise, aber noch nicht fertig umgeformten Leiters nach einigen Walzdurch-  
15 gängen vor der Reaktionsglühung oder den Reaktionsglühungen. Die Fig. 6 zeigt einen Ausschnitt aus dem fertigen Leiter 21, die nach der vollständigen Umformung und nach der bzw. jeder Reaktionsglühung des Leiters. Die inneren Mäntel und die Hüllen sind in den Figuren 5 und 6 gleich wie in den Figuren  
20 1 bis 4 mit 4 bzw. 5 bezeichnet. Die ursprünglichen äusseren Mäntel 6 und der ursprüngliche Bündel-Mantel 8 bilden bei dem in den Figuren 5 und 6 dargestellten Leiter 21 zusammen wiederum eine mehr oder weniger zusammenhängende Matrix 29.

25 Untersuchungen haben gezeigt, dass die aus Bariumzirkonat und Silber oder ausschliesslich aus Bariumzirkonat oder mindestens im wesentlichen aus Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) gebildeten Hüllen 5 des fertigen Leiters - im Gegensatz zu den aus der WO 96/28 853 A bekannten, ursprünglich aus Nickel bestehenden  
30 und dann oxidierten Hüllen - während den Wärmebehandlungen und des übrigen Herstellungsverfahrens keinerlei ungünstige Auswirkungen auf die Supraleitungs-Eigenschaften der Kerne haben. Es wurde insbesondere festgestellt, dass die Sprungtemperatur bzw. kritische Temperatur der Kerne durch  
35 die erfindungsgemässen Hüllen gegenüber Leitern ohne solche

Hüllen nicht erniedrigt wird. Desgleichen haben mikroskopische Untersuchungen an Schnitten durch erfindungsgemässe Leiter gezeigt, dass die Hüllen 5 die inneren Mäntel 4 und damit auch die Kerne 3 im Querschnitt über die ganze Länge des Leiters mindestens annähernd lückenlos und vollständig umschliessen.

Der in der Fig. 7 ersichtliche, längliche, bandförmige Leiter besitzt mehrere, bei der Verwendung des Leiters supraleitende Kerne 33. Jeder Kern 33 ist im Querschnitt von einem elektrisch leitenden Mantel 34 umschlossen, der im Querschnitt seinerseits von einer elektrisch isolierenden Hülle 35 umhüllt ist. Der Leiter 31 besitzt ferner einen Bündelmantel 38, der das Bündel der Kerne 33 und der diesen zugeordneten Mäntel 34 sowie Hüllen umschliesst. Der Leiter 31 besitzt keine den äusseren Mänteln 6 des Leiters 21 entsprechenden, äusseren Mäntel, so dass beim Leiter 31 verschiedene Kernen 33 zugeordnete Hüllen 35 aneinander anstossen.

Das in Fig. 8 ersichtliche Werkstück 41 wurde gleich wie das in Fig. 2 gezeichnete Werkstück 1 derart ungeformt, dass es im Querschnitt sechseckförmig ist. Das Werkstück 41 besitzt einen Kern 43, eine diesen umschliessende, unmittelbar an diesen anliegende Hülle 45 sowie einen diese umschliessenden Mantel 46, aber keinen dem inneren Mantel 4 der Werkstücke 1 entsprechenden Mantel. Man kann mehrere Werkstücke 41 herstellen und aus diesen analog wie aus Werkstücken 1 einen Leiter bilden.

Der in Fig. 9 ersichtliche Leiter 51 befindet sich in einer Zwischenphase des Herstellungsverfahrens und besitzt mehrere im Querschnitt rechteckförmige, nur vereinfacht gezeichnete Werkstücke 61. Jedes von diesen hat beispielsweise gleich wie ein Werkstück 1 einen Kern, einen inneren Mantel, eine den Kern sowie den inneren Mantel umschliessende Hülle

und einen äusseren Mantel, kann aber auch analog aufgebaut sein wie die zur Bildung des Leiters 31 dienenden Werkstücke oder wie das Werkstück 41. Der Leiter 51 hat ferner einen Bündel-Mantel 68, dessen Aussenflächen die Aussenflächen des ganzen Leiters 51 bilden. Die Werkstücke 61 sind in eine  
5 mittlere Gruppe und zwei aufeinander abgewandten Seiten von dieser angeordnete, seitliche Gruppen unterteilt. Jede seitliche Gruppe enthält halb so viele Werkstücke wie die mittlere Gruppe. Die Breitseiten der Werkstücke der mittleren  
10 Gruppe sind parallel zu den Breitseiten bzw. breiteren Aussenflächen des ganzen Leiters. Die Breitseiten der Werkstücke der beiden seitlichen Gruppen sind parallel zu den Schmalseiten bzw. schmäleren Aussenflächen des ganzen Leiters. Aus dem in Fig. 9 in einem Zwischen-Zustand gezeichneten Leiter 51 kann durch Umformen und mindestens eine  
15 Wärmebehandlung ein fertiger Leiter gebildet werden. Dieser enthält dann eine mittlere Gruppe von Kernen und zwei seitliche Gruppen von Kernen, deren Breitseiten im allgemeinen ungefähr parallel bzw. ungefähr rechtwinklig zu  
20 den breiteren Aussenflächen des Leiters sind.

Die Leiter und das Verfahren für ihre Herstellung können noch auf andere Arten geändert werden. Man kann zum Beispiel beim Umformen eines Ausgangs-Leiters zu einem fertigen Leiter  
25 das Walzen durch Ziehen ersetzen, so dass der fertige Leiter, rundlich und im Querschnitt zum Beispiel ungefähr oder genau kreisförmig ist oder zum Beispiel ungefähr ein regelmässiges Sechseck bildet.

30 Es wird nochmals auf die bereits zitierte WO 96/28 853 A verwiesen, deren Inhalt hiermit in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird, soweit sich keine Widersprüche ergeben.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Leiters  
(21, 31, 51) mit mindestens zwei länglichen, supraleitenden  
5 Kernen (3, 33, 43), von denen jeder im Querschnitt von  
mindestens einem Mantel (4, 6, 34, 46) und von einer Hülle  
(5, 35, 45) umschlossen wird, wobei jeder Mantel (4, 6, 34,  
46) mindestens ein metallisches Material aufweist und im  
wesentlichen elektrisch leitend ist und wobei die Kerne (3,  
10 33, 43), Mäntel (4, 6, 34, 46) und Hüllen (5, 35, 45)  
gemeinsam durch Umformen verlängert und gemeinsam mindestens  
einer Wärmebehandlung in sauerstoffhaltiger Umgebung  
unterzogen werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Hüllen  
(5, 35, 45) aus einem Hüllenmaterial gebildet werden, das  
15 schon vor der Wärmebehandlung mindestens eine Metall-Sauer-  
stoffverbindung aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
dass das zur Bildung der Hüllen (5, 35, 45) verwendete  
20 Hüllenmaterial als Metall-Sauerstoffverbindung ein Metalloxid  
und/oder Titanat und/oder Zirkonat und/oder Hafniat enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-  
net, dass das zur Bildung der Hüllen (5, 35, 45) verwendete  
25 Hüllenmaterial als Metall-Sauerstoffverbindung Magnesiumoxid  
und/oder Zirkoniumoxid und/oder Hafniumoxid und/oder  
Wismuthoxid und/oder Thalliumoxid und/oder Yttriumoxid  
enthält.

30 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-  
net, dass das zur Bildung der Hüllen (5, 34, 45) verwendete  
Hüllenmaterial als Metall-Sauerstoffverbindung Bariumzirkonat  
( $\text{BaZrO}_3$ ) und/oder Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) und/oder das Zirko-  
niumoxid  $\text{ZrO}_2$  enthält.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass für jeden Kern (3, 33, 43) ein unmittelbar an diesen angrenzenden und diesen umschliessender Mantel (4, 34) und eine diesen umschliessende Hülle (5, 35) gebildet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass für jeden Kern (43) eine unmittelbar an diesen angrenzende und diesen umschliessende Hülle (45) und ein diese umschliessender Mantel (46) gebildet werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die bzw. jede im Hüllenmaterial enthaltene Metall-Sauerstoffverbindung bei der Bildung der Hüllen (5, 35, 45) teilchenförmig ist, wobei die bzw. jede teilchenförmige Metall-Sauerstoffverbindung vorzugsweise in der Form von festen Teilchen gebildet wird, die vor Beginn der Umformung des Leiters (21, 31, 51) vorzugsweise eine Teilchengrösse von höchstens 2  $\mu\text{m}$  haben.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Bildung der Hülle (5, 35, 45) verwendete Hüllenmaterial eine feste Phase aufweist oder vollständig fest ist und dass die feste Phase bzw. das feste Hüllenmaterial ausschliesslich aus mindestens einer Metall-Sauerstoffverbindung besteht.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die bzw. jede Metall-Sauerstoffverbindung bei der Bildung des Hüllenmaterials mit teilchenförmigem, metallischem Material vermischt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Bildung des Hüllenmaterials dienende, metalli-

sche Material Silber aufweist und zum Beispiel aus reinem Silber und/oder aus einer Silberlegierung besteht.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Silberanteil des aus mindestens einer Metall-Sauerstoffverbindung sowie metallischem Material bestehenden Gemisches und/oder der Hüllen (5, 35) des fertigen Leiters höchstens 60 Gew.%, vorzugsweise höchstens 30 Gew.% und zum Beispiel ungefähr oder höchstens 10 Gew.% beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass jeder Kern (3, 33) mindestens beim fertigen Leiter keramisches Material aufweist.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Mäntel (4, 6, 34, 46) aus einem Mantelmaterial gebildet werden, das mindestens zum Teil aus Silber besteht.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Mäntel (4, 6, 34, 46) aus einem Mantelmaterial gebildet werden, das zum gewichtsmässig grössten Teil aus Silber besteht und noch mindestens eines der Elemente Antimon, Gold, Kupfer, Magnesium, Mangan, Titan, Aluminium enthält.

15. Elektrischer Leiter mit mindestens zwei länglichen, supraleitenden Kernen (3, 33), dadurch gekennzeichnet, dass er durch das Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt ist.

Fig. 1

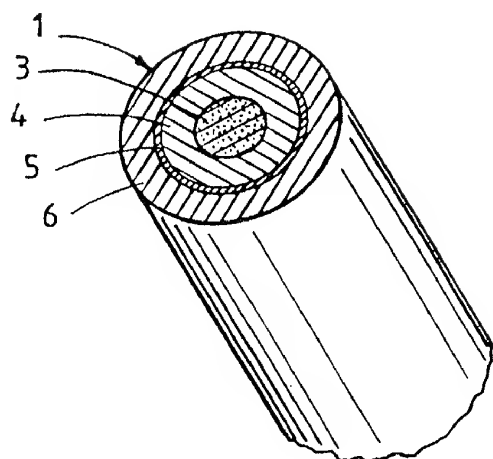


Fig. 2

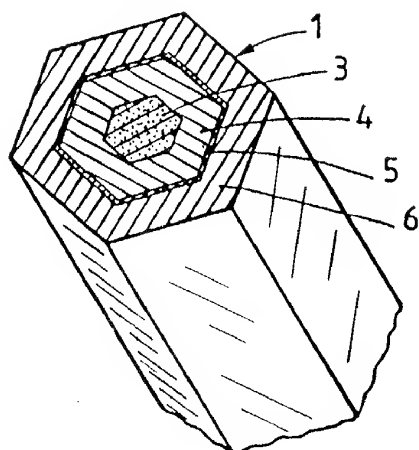
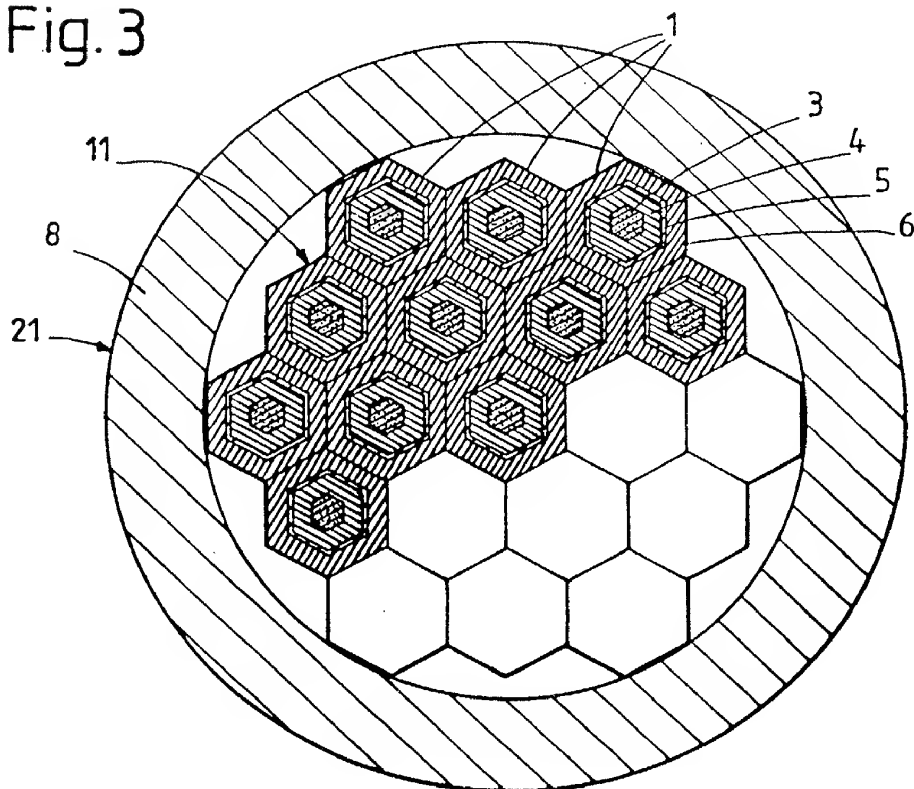


Fig. 3



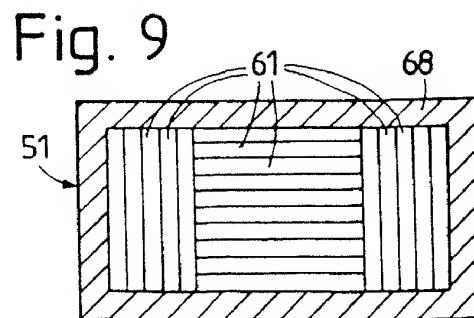
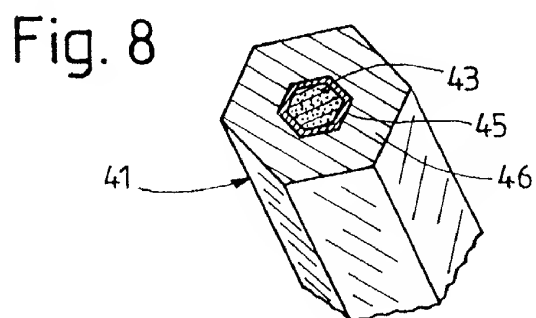
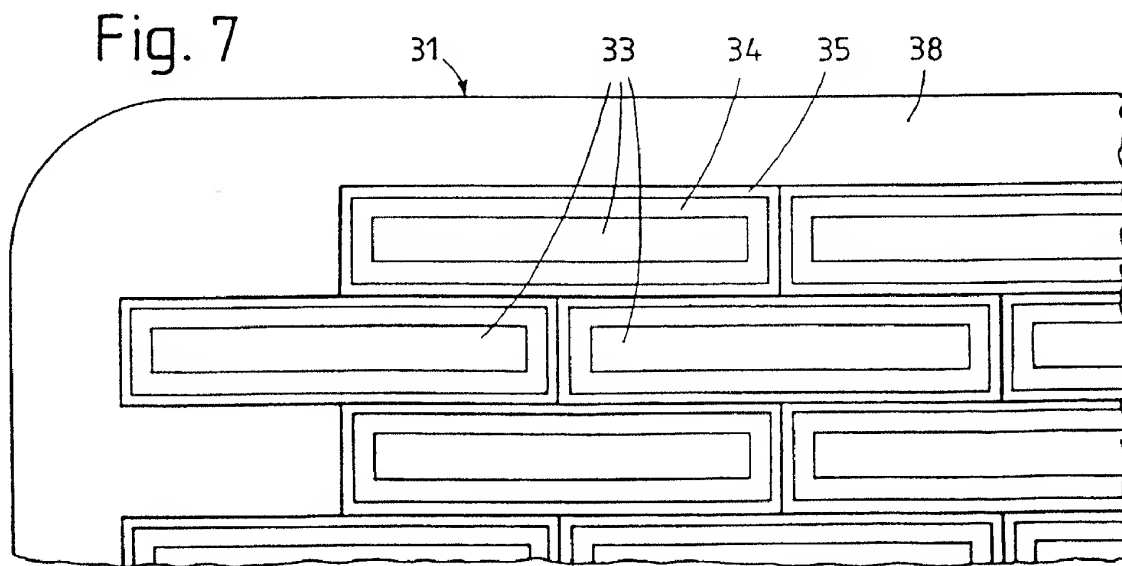
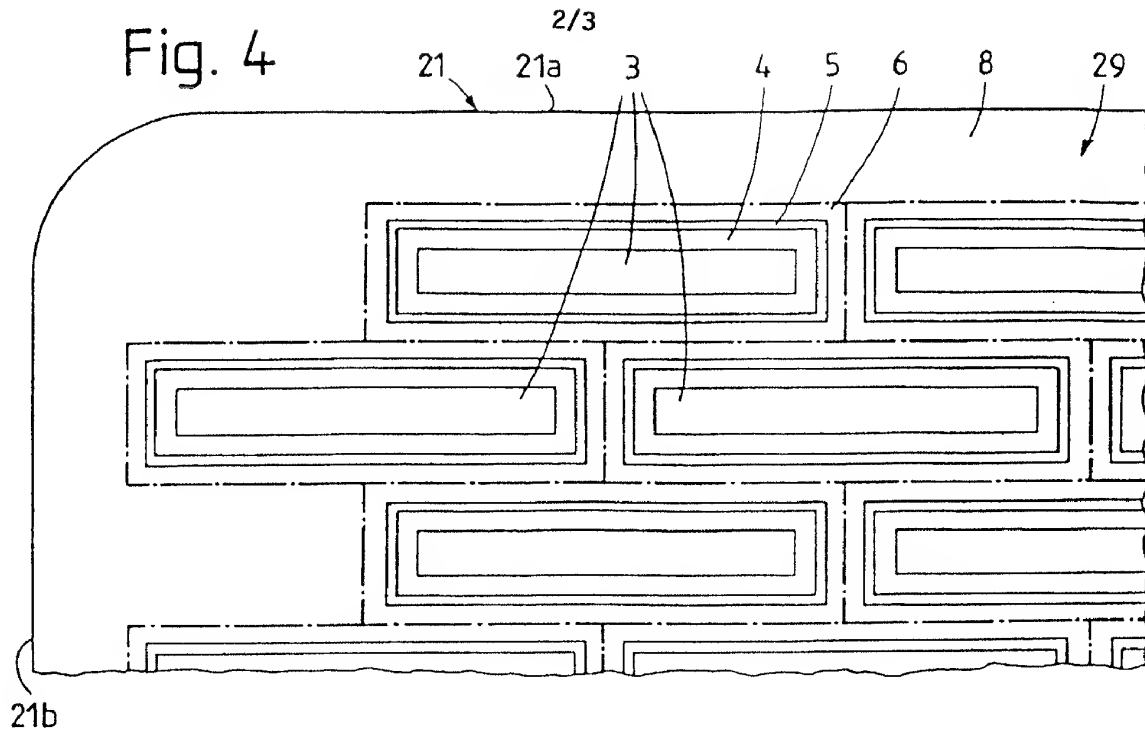


Fig. 5

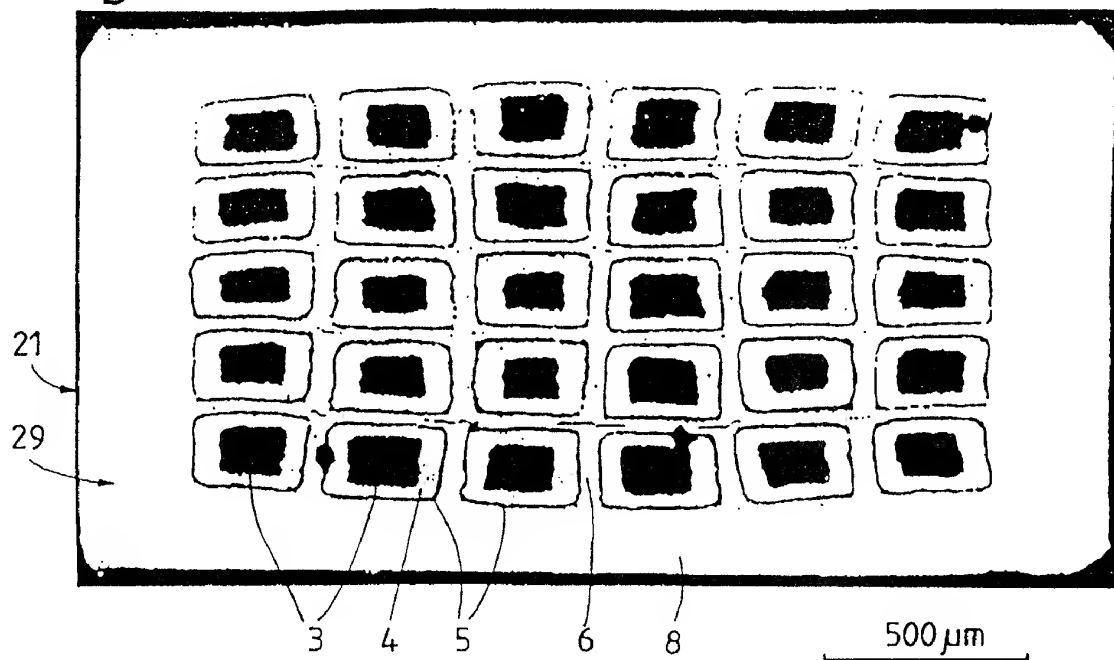


Fig. 6

